

PAT-NO: JP407102215A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07102215 A

TITLE: COATING MATERIAL

PUBN-DATE: April 18, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KODAMA, KAZUMI

SUGIMURA, MASAHIKO

MITSUTA, YASUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON ZEON CO LTD

N/A

APPL-NO: JP05269514

APPL-DATE: September 30, 1993

INT-CL (IPC): C09D183/04, C08G077/38

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a coating material inhibited from cracking.

CONSTITUTION: The coating material comprises a modified polymer obtained by reacting a hydrogensilsesquioxane polymer with a dialkoxysilane in the presence of a base.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】水素シルセスキオキサンポリマーを塩基の存在下にジアルコキシシランと反応させて得られる水素シルセスキオキサンポリマー変性物からなることを特徴とするコーティング材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はコーティング材料に関する。

【0002】

【従来の技術】トリクロロシランをp-トルエンスルホン酸水和物で加水分解縮重合させて得られる水素シルセスキオキサンポリマーはラダー構造を有するポリマーであり、分子量により油状、樹脂状と幅広い性状を示す。その特徴である有機溶媒可溶性や耐熱性などを利用して、電気・電子材料分野などの工業分野で使用されている。例えば、水素シルセスキオキサンポリマーをスピニングにより製膜し、加熱処理しシリコン酸化膜として利用することが試みられている。しかし、かかる水素シルセスキオキサンポリマーで作成したシリコン酸化膜は、膜厚を厚くするとクラックが発生してしまうという問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、膜厚を厚くしてもクラックが発生することのないコーティング材料を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決する為の手段】かくして本発明によれば水素シルセスキオキサンポリマーを塩基の存在下にジアルコキシシランと反応させて得られる水素シルセスキオキサンポリマー変性物からなることを特徴とするコーティング材料が提供される。

【0005】本発明で用いられる水素シルセスキオキサンポリマーは公知であり、例えば、特公昭47-31838号公報に記載されている。かかる水素シルセスキオキサンポリマーはポリマー末端に駕籠構造を有するものである。水素シルセスキオキサンポリマーは、例えば、トリクロロシランを硫酸とアリアルスルホン酸水和物からなる媒体中で加水分解縮重合させることにより得ることができる。アリアルスルホン酸の水和物としてはベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸などの水和物が例示される。加水分解縮重合反応は、通常、0～100℃、1～24時間で行われる。加水分解縮重合反応に関するその他の条件は特に限定されないが、通常は、攪拌下を実施するのが好ましい。また、圧力は減圧または加圧の何れでも構わない。かかる水素シルセスキオキサンポリマーの重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンに換算して求めた分子量）は、1,000～

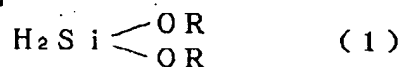
2

1,000,000、好ましくは2,000～100,000である。

【0006】本発明で用いられる塩基としては、トリエチルアミンのような脂肪族アミン、ピリジンのような芳香族アミン、トリアゾールのような環状アミンなどが例示される。これらのなかでも、ピリジンのような芳香族アミンが賞用される。塩基の使用量は水素シルセスキオキサンポリマーに対し、通常、1～100重量%、好ましくは5～50重量%である。

10 【0007】ジアルコキシシランとしては式（1）で表される化合物が用いられる。

【化1】

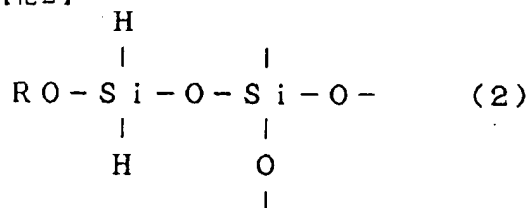


式中、Rはアルキル基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが例示され、なかでも、低級アルキル基が好ましい。ジアルコキシシランの使用量は水素シルセスキオキサンポリマーに対し、通常、1～100モル%、好ましくは2～50モル%である。

20 【0008】水素シルセスキオキサンポリマーを塩基の存在下にジアルコキシシランと反応させるに際に希釈剤を存在させることができる。希釈剤としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジブチルケトンなどのケトン類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素などが例示される。

30 【0009】反応温度は-60～+100℃、好ましくは0～+60℃である。反応時間は水素シルセスキオキサンポリマーの種類や反応条件により異なるが、通常、0.5～24時間である。反応後は未反応原料や溶媒を常法により除去することにより水素シルセスキオキサンポリマー変性物を得ることができる。かかる水素シルセスキオキサンポリマー変性物は下記式（2）、（3）、（4）及び駕籠構造から選ばれる構造をポリマー末端または主鎖中に有するポリマーから成るものであると推定される。

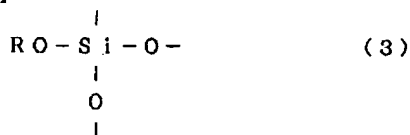
【化2】



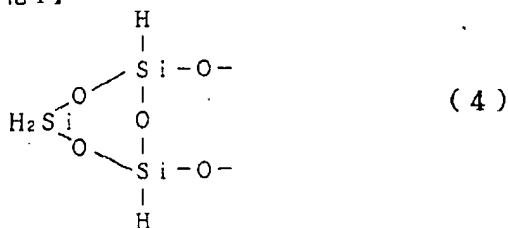
50

3

【化3】



【化4】



(式中、Rはアルキル基を示す。)水素シルセスキオキサンポリマー変性物の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンに換算して求めた分子量)は、1,000~1,000,000、好ましくは1,000~500,000である。かくして得られた水素シルセスキオキサンポリマー変性物は、スピンコート製膜用材料として利用することができ、膜厚を厚くしてもクラックが発生しないため電子材料用途への応用が期待できる。

【0010】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の部及び%は特に断りのないかぎり重量基準である。

実施例1

水素シルセスキオキサンポリマー(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンに換算して求めた重量平均分子量が9,000のもの)5.3グラムをトルエン25ミリリットルに溶解し、これにジエトキシシラン2.4グラムを加えた。攪拌下に、ピリジン1.25ミリリットルを徐々に滴下し、2時間室温で攪拌した。減圧下に、トルエン、ピリジン、未反応のジエトキシシラン及び副生成物を留去し、さらにトルエンで共沸させてピリジン、未反応のジエトキシシラン及び副生成物を除去したところ、水素シルセスキオキサンポリマー変性物6.5グラムが得られた。このポリマーの重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンに換算して求めた分子量)は5,730であった。

【0011】水素シルセスキオキサンポリマー変性物を¹H-NMRで分析したところ、 $\delta=1.2$ ppmに $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ に帰属するシグナルが、 $\delta=3.8$ ppmに $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ に帰属するシグナルが、 $\delta=$

4

4.4 ppmに $-\text{SiH}$ に帰属するシグナルが、 $\delta=4.65$ ppmに $-\text{SiH}_2$ に帰属するシグナルが観測された。また、IR分析では 2260 cm^{-1} に $-\text{SiH}$ 、 $1080\sim1130\text{ cm}^{-1}$ 及び 830 cm^{-1} に $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 、 940 と 970 cm^{-1} に $-\text{SiH}_2$ 、 $2900\sim2980\text{ cm}^{-1}$ に $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ の吸収が観測された。また、 870 cm^{-1} に駕籠構造の吸収が観測された。

【0012】実施例2

10 水素シルセスキオキサンポリマーとしてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンに換算して求めた重量平均分子量が13,000のものを、室温で16時間攪拌すること以外は実施例1に準じて操作を行ったところ、水素シルセスキオキサンポリマー変性物6.7グラムが得られた。このポリマーの重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンに換算して求めた分子量)は10,580であった。

【0013】水素シルセスキオキサンポリマー変性物を¹H-NMRで分析したところ、 $\delta=1.2$ ppmに $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ に帰属するシグナルが、 $\delta=3.8$ ppmに $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ に帰属するシグナルが、 $\delta=4.4$ ppmに $-\text{SiH}$ に帰属するシグナルが、 $\delta=4.65$ ppmに $-\text{SiH}_2$ に帰属するシグナルが観測された。また、IR分析では 2260 cm^{-1} に $-\text{SiH}$ 、 $1080\sim1130\text{ cm}^{-1}$ 及び 830 cm^{-1} に $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 、 940 と 970 cm^{-1} に $-\text{SiH}_2$ 、 $2900\sim2980\text{ cm}^{-1}$ に $-\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ の吸収が観測された。また、 870 cm^{-1} に駕籠構造の吸収が観測された。

【0014】参考例1

実施例1により得た水素シルセスキオキサンポリマー変性物を全固形分が35%になるようにキシレンに均一に溶解した。このポリマー溶液をシリコンウエハー上に滴下し、スピンコート法で延展させて製膜し、 150°C で90分間処理後、 450°C で30分間処理した。このものをIR分析で測定したところ、 2240 cm^{-1} の $-\text{SiH}$ の吸収は消失しており、酸化珪素に変換していた。この酸化皮膚の膜厚は $1.15\mu\text{m}$ であり、クラックの発生は全く認められなかった。

【0015】対照例1

水素シルセスキオキサンポリマー変性物の代わりに未変性の水素シルセスキオキサンポリマーを用いること以外は、参考例1と同様に操作し、酸化皮膚を得た。この酸化皮膚の膜厚は $0.80\mu\text{m}$ であり、膜の全面にクラックの発生が認められた。